

25 April 2005

SciFinder

Page: 7

**Bibliographic Information**

**Production of polyisocyanate polyaddition products.** Rodewald, Dieter; Boehme, Peter; Groer, Peter; Tischer, Gerlinde; Harre, Kathrin; Bauer, Stephan; Kreyenschmidt, Martin; Arlt, Andreas. (BASF AG, Germany). Ger. Offen. (2003), 12 pp. CODEN: GWXXBX DE 10209449 A1 20030918 Patent written in German. Application: DE 2002-10209449 20020305. CAN 139:246480 AN 2003:734596 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 10209449	A1	20030918	DE 2002-10209449	20020305

Priority Application

DE 2002-10209449	20020305
------------------	----------

**Abstract**

In the title process, esp. useful in prepg. products also contg. isocyanurate and/or urea groups, isocyanates are treated with polyether polyols bearing  $\alpha,\beta$ -unsatd. carbonyl groups and, optionally, other NCO-reactive compds., optionally in the presence of blowing agents, catalysts, and/or other additives. Mixing Lupranol 2090 (mol. wt. 6000, OH no. 28) 97, Lupranol 2047 (mol. wt. 4000, OH no. 42) 3, H<sub>2</sub>O 3.31, aminopropylimidazole 0.8, 2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethanol 0.6, and Tegostab B-8631 0.5 part with MDI polymer (Lupranal M 20W) 42, 2,4'-MDI (Lupranal ME) 11, and 4,4'-MDI (Lupranal MI) 47 parts gave a flexible polyurethane foam.



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 09 449 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 G 18/58**  
C 08 G 18/48  
C 08 G 18/16

⑳ Aktenzeichen: 102 09 449.7  
㉔ Anmeldetag: 5. 3. 2002  
㉕ Offenlegungstag: 18. 9. 2003

**DE 102 09 449 A 1**

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Rodewald, Dieter, Dr., 49152 Bad Essen, DE;  
Böhme, Peter, Dr., Kalmthout, BE; Groer, Peter,  
74677 Dörzbach, DE; Tischer, Gerlinde, 01945  
Ruhland, DE; Harre, Kathrin, Dr., 01109 Dresden,  
DE; Bauer, Stephan, Dr., 49179 Ostercappeln, DE;  
Kreyenschmidt, Martin, Dr., 49393 Lohne, DE; Arlt,  
Andreas, 49457 Drebber, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, wobei man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mindestens ein Polyetherol einsetzt, das mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweist.

**DE 102 09 449 A 1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, bevorzugt Polyurethanen, besonders bevorzugt Polyurethanschaumstoffen, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln sowie derart erhältliche Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffe mit einer Dichte von 10 bis 600 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 10 bis 300 kg/m<sup>3</sup>, insbesondere 10 bis 100 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt Matratzen, Kissen oder Polsterungen für Möbel, Automobile oder Flugzeuge auf der Basis von Polyurethanweichschaumstoffen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen sowie derart erhältliche Polyetherole.

**[0002]** Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, die gegebenenfalls Harnstoff und/oder Isocyanuratstrukturen enthalten, durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

**[0003]** Kunststoffe sind wie biologische Materialien einem Alterungsprozess unterworfen, der im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führt. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in der Polymerkette führen. Bei Polyurethanwerkstoffen führt speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Auch starke Temperaturbelastung ohne zusätzliche verstärkte Feuchtigkeitseinwirkung kann zur Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen führen. Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von aromatischen Aminen wie Toluylendiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA).

**[0004]** Die Aminbildung wird von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Besonders niedrige Indices führen auch ohne Alterung zu messbaren Gehalten an aromatischem Amin in Polyurethanen, da in entsprechenden Reaktionsgemischen nicht mehr genug Isocyanat zur Verfügung steht, um mit dem in der Trebreaktion gebildeten aromatischen Amin zu reagieren. Dadurch können MDA- oder TDA-Reste im Polyurethan verbleiben. Derart niedrige Indices werden vor allem bei sehr weichen, viskoelastischen Schaumstoffqualitäten verwendet, die gegen Wundliegen oder Wundsitzen, z. B. als Rollstuhlkissen verwendet werden. Ferner führen hohe Temperaturen besonders in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit zur Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung. Ein Beispiel für solche Spezialanwendungen stellen Krankenhausmatratzen dar, die einer Heißdampfsterilisierung unterzogen werden. Die Bedingungen der Heißdampfsterilisierung (120°C; 1,1 bar) können gegebenenfalls ausreichen, um nachweisbare Mengen an MDA oder TDA im PUR-Weichschaumstoff zu bilden. Zudem kommt es zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund wird häufig die weniger drastische Heißdampfdesinfektion nach DIN 13014 (105°C; max. 10 min) durchgeführt. Ein weiteres

Beispiel stellen Polstermöbel dar, die im Haushalt mit Heißdampfreinigern gereinigt werden. Abgesehen von diesen Spezialanwendungen ist jedoch beim bestimmungsgemäßen Gebrauch von Produkten aus PUR-Weichschaumstoffen nicht mit einer Belastung durch aromatische Amine zu rechnen.

**[0005]** Ein weiterer Parameter, der die Bildung aromatischer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Trebreaktion notwendigen Katalysatoren katalysieren in erheblichem Maß auch die Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine wesentliche Voraussetzung für die Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüber hinaus hängt das Ausmaß der Rückspaltung in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators ab sowie von der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material migrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH und NH<sub>2</sub> beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk, und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggingproblematik auf. Derart in die PUR-Matrix eingebaute Katalysatoren können jedoch nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen die Amine dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumes. Bei solchen Schaumstoffen führen z. B. starke hydrolytische Belastungen zu wesentlich geringeren Amingehalten. Um bei Polyurethanwerkstoffen, die mit niedrigen Indices hergestellt werden bzw. besonderen klimatischen Bedingungen ausgesetzt sind, die Freisetzung aromatischer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die die Migration gebildeter aromatischer Amine aus dem Schaum oder die Bildung aromatischer Amine unter klimatischer Belastung verhindern.

**[0006]** Um entstandene aromatische Amine chemisch zu binden, können gemäß DE-A 199 19 826  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen eingesetzt werden.

**[0007]** US 5990232 beschreibt die Verwendung ungesättigter Carbonylverbindungen, insbesondere Carbonsäuren, bei der Polyolherstellung mittels DMC-Katalysatoren. Diese ungesättigten Polyole werden zur Stabilisierung von Polymerpolyolen eingesetzt.

**[0008]** In US 5821292 werden 3-Arylacrylsäureester als Licht-, Oxidations- und Hitzeschutzmittel für organische Polymere beschrieben. Auf eine Verbesserung der hydrolytischen Stabilität und insbesondere eine Reaktion mit primären aromatischen und aliphatischen Aminen wird in dieser Schrift nicht eingegangen.

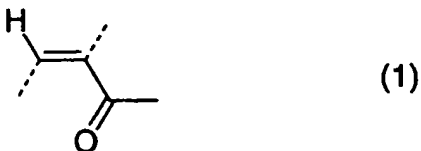
**[0009]** DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Salze von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem Nebensatz wird beschrieben, dass die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schaumalterung entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu einer Beeinträchtigung der Schäumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-

Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere der eingangs dargestellten bevorzugten Produkte, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bevorzugt in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln zu entwickeln, die es ermöglichen, insbesondere durch hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen entstehende primäre Amine durch eine chemische Reaktion umzusetzen. Insbesondere sollten Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu reduzieren. Die Aminfänger sollten möglichst kostengünstig und leicht verfügbar sein und sollten ihre Wirkung im fertigen Schaum ohne weitere Nachbehandlung entfalten können. Die Additive sollten bevorzugt keinen zu niedrigen Dampfdruck aufweisen, um eine Migration aus dem Schaumstoff zu vermeiden.

[0011] Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mindestens ein Polyetherol einsetzt, das mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweist.

[0012] Unter dem Ausdruck " $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit" ist insbesondere eine Struktureinheit der folgenden Formel 1 zu verstehen:



[0013] Dabei kommen erfindungsgemäß sowohl Polyetherole hergestellt durch Alkoxylierung von Startsubstanzen mit Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, oder Alkoxyolate von Startsubstanzen, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylstruktureinheit aufweisen, in Frage. Bevorzugt sind somit Verfahren, bei denen man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen Polyetherole hergestellt durch Alkoxylierung von Startsubstanzen, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, einsetzt. Bevorzugt sind des weiteren Verfahren, bei denen man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen Polyetherole hergestellt durch Alkoxylierung von Startsubstanzen mit Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, einsetzt.

[0014] Als "Startsubstanzen" oder "Startersubstanzen" werden in dieser Schrift Verbindungen bezeichnet, die, beispielsweise aufgrund mindestens einer Hydroxyl- und/oder primären- und/oder sekundären Aminogruppe, zur Reaktion mit Alkylenoxiden unter Ausbildung einer Etherstruktur geeignet sind, sowie auch Alkoxyolate solcher Verbindungen.

[0015] Als "Polyetherole", auch als Polyetheralkohole bezeichnet, werden in dieser Schrift Verbindungen bezeichnet, die mindestens eine Etherstruktur und mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisen.

[0016] Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen erreicht man, dass durch eine unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ge-

bunden werden.

[0017] Sowohl primäre als auch sekundäre Amine sind zur Addition an C=C-Doppelbindungen befähigt, insbesondere wenn diese in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe steht. Die Michael-analoge Addition des Amins erfolgt dabei an das ungesättigte System, bei dem die  $\pi$ -Elektronen über die Carbonylgruppe hinweg delokalisiert sind.

[0018] Die erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen werden somit in Polyurethanschaumstoffen zur Reaktion mit Aminogruppen eingesetzt. Die Aminogruppen werden durch Addition an die C=C-Doppelbindungen und unter Ausbildung einer kovalenten Bindung an die erfindungsgemäßen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen gebunden. Die Diffusion bzw. Migration von primären Aminen aus den Polyurethanschaumstoffen kann damit erfindungsgemäß vermindert werden.

[0019] Um die gute Wirksamkeit  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäurederivate zur Reduktion des Gehalts an aromatischen Aminen auszunutzen, ohne Nachteile, wie erhöhte Emissionen aus dem resultierenden Schaumstoff, grobe Zellstruktur oder stark veränderte mechanische Eigenschaften in Kauf nehmen zu müssen, wurden Polyetherole mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen modifiziert. Dieses gelingt beispielsweise durch die Addition von Glycidylmethacrylat an die endständigen OH-Gruppen von Polyetherolen bzw. durch den Einbau von beispielsweise Glycidylmethacrylat in Polyetherole mittels KOH- und/oder Multimetallcyanid-Katalyse, im Folgenden auch als DMC-Katalyse bezeichnet und dem Fachmann allgemein bekannt. Verwendung der DMC-Katalyse hat dabei den Vorteil, dass die Polyole mit weniger unerwünschten Nebenprodukten belastet sind. Ferner können Polyesterole auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureester zu Polyetheresterolen alkoxyliert werden. Besonders bei diesen Polyetheresterolen ist der Einsatz von Multimetallcyanidkatalysatoren oder von Lewis-Säuren, wie Bortrifluorid, als Katalysatoren sinnvoll, da es bei KOH-Katalyse zur Rückspaltung der Esterbindung kommt, was z. B. durch den Einsatz der DMC-Katalyse vermieden werden kann. Der große Vorteil solcher Polyole ist, dass diese Verbindungen ohne größere negative Einflüsse auf die Eigenschaften des resultierenden Schaumstoffs in das Polyurethannetzwerk eingebaut werden können und gleichzeitig zu niedrigeren Gehalten an aromatischen Aminen führen.

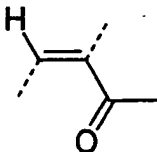
[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen, bei denen man mindestens eine Startsubstanz alkoxyliert mit Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, sowie derart erhältliche Polyetherole, die bevorzugt mindestens eine, bevorzugt 1 bis 1000, besonders bevorzugt 1 bis 100 und insbesondere 1 bis 20  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheiten aufweisen.

[0021] Bei den erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 g/mol bis 100 000 g/mol, bevorzugt 500 g/mol bis 10 000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 g/mol bis 8000 g/mol. Die mittlere Funktionalität der erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen beträgt bevorzugt 1,5 bis 8, besonders bevorzugt 1,9 bis 6, insbesondere 2 bis 4. Die erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen können je nach Herstellverfahren und Ausgangsstoffen ausschließlich aus einer Polyetherstruktur ohne Esterstrukturen bestehen oder auch aus einer gemischten, gegebenenfalls blockweise angeordneten Ester- oder Polyester-Polyetherstruktur.

[0022] Die Herstellung der erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen kann beispielsweise

durch Umsetzung von mindestens einer Startersubstanz mit Alkylenoxiden mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylstruktureinheit sowie gegebenenfalls weiteren Alkylenoxiden erfolgen.

[0023] Als Startersubstanzen können beispielsweise Alkohole, bevorzugt mit 1 bis 8 Hydroxylgruppen, besonders bevorzugt 2 bis 8 Hydroxylgruppen, und/oder primäre und/oder sekundäre, bevorzugt primäre, Amine mit bevorzugt 1 bis 4 Aminogruppen im Molekül, und/oder Polyesterole und/oder Polyetherole, die jeweils gegebenenfalls mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylstruktureinheit aufweisen, beispielsweise gemäß der folgenden Formel:



(1)

und/oder Wasser eingesetzt werden.

[0024] Beispielsweise sind als mögliche Startsubstanzen zu nennen: Wasser, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol, Saccharose, Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Toluylendiamin, Aminoalkohole, wie z. B. Ethanolamin, Aminopentanol, N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-propandiamin, N-Methyl-N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-propandiamin, Dimethylaminopropylamin, 3-Dimethylaminoisopropyl-diisopropanolamin und/oder beliebige Mischungen der genannten Verbindungen sowie Alkoxy- 35 late dieser Verbindungen.

[0025] Bevorzugt sind Wasser, Propylenglykol, Rizinusöl, Toluylendiamin, Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Sorbitol, Saccharose, Ethylendiamin und/oder Dimethylaminopropylamin, besonders bevorzugt sind als Startsubstanzen 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Ethylenglykol und/oder Diethylenglykol sowie Alkoxy- 40 late dieser Verbindungen.

[0026] Als Polyesteralkohole, auch als Polyesterole bezeichnet, bevorzugt Polyesterdiöle, als Startsubstanzen können beispielsweise allgemein bekannte Umsetzungsprodukte, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von kleiner 3000 g/mol, besonders bevorzugt 100 g/mol bis 2999 g/mol, insbesondere 100 g/mol bis 1000 g/mol, von Alkoholen und Carbonsäuren, gegebenenfalls Carbonsäurederivaten, eingesetzt werden. Diese Polyesteralkohole basieren beispielsweise auf den folgenden Alkoholen: 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan- 45 diol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, 1,4-Dimethylcyclohexan, 1,6-Dimethylcyclohexan und/oder ethoxylierte/propoxylierte Ether und ethoxylierte/propoxylierte Produkte des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Sorbit. Besonders bevorzugt sind 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Ethylenglykol, Diethylenglykol. 60

[0027] Als Carbonsäuren zur Herstellung der Polyesteralkohole werden bevorzugt folgende Verbindungen eingesetzt: Fumarsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 65

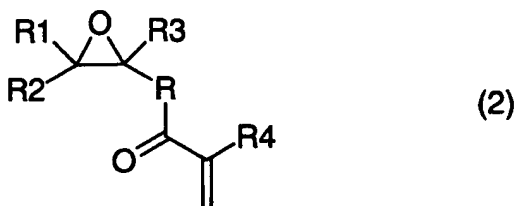
Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, Muconsäure, Aconitsäure und/oder deren Anhydride und/oder deren Säurechloride verwendet. Ebenfalls können Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Derivate wie Lactone mit sich selber und/oder mit den genannten Carbonsäurederivaten und/oder Alkoholen umgesetzt werden. Beispielhaft zu nennen sind Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxypropionsäure, Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure, 5,6-Dihydro-2H-pyran-2-on. Besonders bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure und/oder Phthalsäureanhydrid.

[0028] Die Polyesteralkohole können durch dem Fachmann bekannte Polykondensation und/oder -addition der oben genannten Einsatzstoffe hergestellt werden. Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyesterolen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen, wird beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl-Hanser-Verlag, München) gegeben. Bevorzugt zur Herstellung der Polyesteralkohole ist die Umsetzung von Alkoholen mit freien Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden. üblicherweise führt man die Polykondensationsreaktion bei Temperaturen von 140 bis 250°C unter Normaldruck oder vermindertem Druck durch. Gegebenenfalls werden die Umsetzungen katalysiert, vorzugsweise unter Verwendung von Säuren, Lewis-Säuren und Metallsalzen, insbesondere von Titan- und/oder Zinn enthaltenden Veresterungskatalysatoren, beispielsweise n-Butyltitanat, Zinn- 20 II-octoat oder Zinndilaurat. Dabei wird die Destillation des Reaktionswassers vorzugsweise solange durchgeführt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von < 10 mgKOH/g, besonders bevorzugt < 3 mgKOH/g und insbesondere < 2 mgKOH/g aufweist. In einer weiteren Ausführungsform kann die Reaktion unter Inertgas, wie Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden, um Produktverfärbungen durch Oxidationsprodukte zu verhindern.

[0029] Als Startersubstanzen mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylstruktureinheit, können beispielsweise Umsetzungsprodukte von Alkoholen, beispielsweise den eingangs zur Herstellung der Polyesteralkoholen dargestellten Alkoholen oder den als Startsubstanzen dargestellten Alkoholen, mit Acryl- und Methacrylsäure eingesetzt werden, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat, Mono- oder Diacrylsäureester und Mono- oder Dimethacrylsäureester des 1,1,1-Trimethylolpropan- 50 s oder des Glycerins, und/oder Umsetzungsprodukte von Glycidylethern mit Acrylaten und/oder Methacrylsäure. Als Glycidylether kommen insbesondere Bisphenol-A-diglycidether, Cyclodimethanoldiglycidether, Neopentyl-A-diglycidether in Frage.

[0030] Als Startsubstanzen bevorzugt sind somit auch Polyesterole und/oder Polyetherole auf der Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und/oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoholen.

[0031] Als Alkylenoxide, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, beispielsweise die in Formel 1 dargestellte Struktureinheit, sind beispielsweise Alkylenoxide gemäß der folgenden Formel 2 geeignet:



mit den folgenden Bedeutungen für R1, R2, R3, R4 und R:

R1: H,  $C_nH_{2n+1}$ , bevorzugt H oder  $CH_3$

R2: H,  $C_nH_{2n+1}$ , bevorzugt H oder  $CH_3$

R3: H,  $C_nH_{2n+1}$ , bevorzugt H oder  $CH_3$

R4: H,  $C_nH_{2n+1}$ , bevorzugt H oder  $CH_3$

R:  $C_mH_{2m}$  oder  $C_mH_{2m}O$ ,

wobei R1, R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und n sowie m die folgenden Bedeutungen haben

n: 1, 2, 3, 4, 5,

m: 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 1.

[0032] Bevorzugt sind als Alkylenoxid mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyleinheit 2,3-Epoxypropylmethacrylat (Glycidylmethacrylat) und/oder 2,3-Epoxypropylacrylat (Glycidylacrylat).

[0033] Als Alkylenoxide, die gegebenenfalls zusätzlich zu den Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyleinheit aufweisen, eingesetzt werden können, kommen Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Methyl-2-methylpropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 1,2-Methyl-3-methylbutan, 1,2-Epoxy-pentan, 1,2-Methyl-3-methylpentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxy-nonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, 1,2-Epoxy-cyclopentan, 1,2-Epoxy-cyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxy-methylether, 2,3-Epoxy-ethylether, 2,3-Epoxyisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy-pentylacetat, Glycidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon in Frage. Bevorzugt sind aliphatische 1,2-Alkylenoxide mit 2 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid, aliphatisch 1,2-Alkylenoxide mit 5 bis 24 C-Atomen, cycloaliphatisch Alkylenoxide, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid oder Cyclododecatrien-(1,5,9)-monoxid, araliphatische Alkylenoxide, beispielsweise Styroloxid. Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ethylenoxid und 1,2-Epoxypropan und deren beliebige Mischungen untereinander.

[0034] Bevorzugt beträgt der Gewichtsanteil an Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, am Gesamtgewicht der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetherole eingesetzten Alkylenoxide 0,1 Gew.-% bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 Gew.-% bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 30%. Werden bereits Startsubstanzen eingesetzt, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, beträgt der Gewichtsanteil an Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, am Gesamtgewicht der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetherole eingesetzten Alkylenoxide 0 Gew.-% bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-% bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

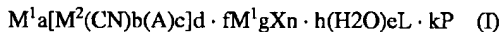
[0035] Die Umsetzung der Startersubstanzen mit den Alkylenoxiden findet vorzugsweise bei Drücken im Bereich

von 1 bis 20 bar, insbesondere zwischen 2 bis 10 bar, und Temperaturen im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere zwischen 80 bis 130°C, statt. Weiterhin bevorzugt wird die Herstellung unter Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter Stickstoff- und/oder Argonatmosphäre, durchgeführt. Nach Beendigung der Alkylenoxidzugabe schließt sich zumeist eine Nachreaktionsphase an, um eine vollständige Umsetzung der Alkylenoxide zu erreichen. Nebenverbindungen, wie nicht umgesetzte Monomere, leicht flüchtige Verbindungen und Nebenverbindungen können nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Methoden, entfernt werden, wie beispielsweise durch Destillation, Aufarbeitung mittels eines Dünnschichtverdampfers, Stickstoff- und/oder Wasserdampfstripping. Gegebenenfalls können Schwebstoffe und Feststoffe durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden, wie beispielsweise Zentrifugieren oder Filtration, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Verfahren zur Herstellung der Polyetheralkohole werden beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl Hanser-Verlag, München) beschrieben.

[0036] Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole können in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren hergestellt werden. Als Katalysatoren sind dabei besonders basische Katalysatoren, wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide, insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholate, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, saure Katalysatoren wie beispielsweise Lewis-Säuren, wie beispielsweise Antimonpentachlorid, Bortrifluorid-Etherat und Bleicherden, sowie heterogene Katalysatoren wie Multimetallcyanidkatalysatoren zu nennen.

[0037] Üblicherweise wird nach der Synthese der Katalysator durch Neutralisation, Destillation und Filtration entfernt. Im Falle der Multimetallcyanid-Katalyse wird im allgemeinen der Katalysator abfiltriert, durch Filtration abgereichert und/oder verbleibt im Polyetherol.

[0038] Geeignete Multimetallcyanid-Katalysatoren, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen mittels dieser Katalysatoren sind dem Fachmann allgemein bekannt, beispielsweise aus US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334 und US 3,404,109. Erfindungsgemäß werden insbesondere Multimetallcyanidverbindungen der allgemeinen Formel I als Katalysatoren für die Umsetzung eingesetzt:



wobei

$M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Rh^{1+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,

$M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$  bedeuten und  $M^1$  und  $M^2$  verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffe, Amide,

Nitrile, und Sulfide oder deren Mischungen, P ein organischer Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure und Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside, sowie

a, b, d, g und n ganze oder gebrochene Zahlen größer null, c, f, e, h und k ganze oder gebrochene Zahlen größer gleich null sind, wobei mindestens eine Zahl ungleich null ist, wobei

a, b, c, und d, sowie g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität gewährleistet ist.

[0039] Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Multimetallcyanidverbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substanziiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

[0040] Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation der ungesättigten Verbindungen werden die Alkoxylierungen bevorzugt in Gegenwart geringer Mengen von Polymerisationsinhibitoren durchgeführt. Dabei kommen die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z. B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-tert.-butylphenols, der N-Nitrosamine der Phenothiazine oder der Phosphorsäureester in Betracht. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Alkylendioxyd, eingesetzt.

[0041] Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethanschaumstoffe weisen den besonderen Vorteil auf, dass gegebenenfalls durch Hydrolyse entstehende primäre Amine, insbesondere primäre aromatische Amine, durch die erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in eine unbedenkliche Form überführt werden. Die Polyurethanschaumstoffe, beispielsweise Blockweichschaumstoffe und Polyurethanweichschaumstoff-Formkörper, insbesondere Matratzen, Fahrrad- oder Motorradsattel, Schuhsohlen, Innenschuhe für Skistiefel, Polsterungen für Möbel, Automobile, beispielsweise Armlehnen, Kopfstützen und Sicherheitsverkleidungen im Kraftfahrzeuginnenraum oder Flugzeug oder Teppichhinterschäumungen, enthalten somit besonders bevorzugt Produkte der Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen, bevorzugt aromatischen Aminen, mit den dargestellten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen.

[0042] Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, z. B. Polyurethanhartschaumstoffen, Polyurethanweichschaumstoffen, thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere geschäumten weichen Polyurethanen, mit den erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, bevorzugt in Gegenwart von Treibmitteln zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen.

[0043] Als Isocyanate kommen in den Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

[0044] Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4,2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

[0045] Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifiziertes 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratingruppen enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder

2,6-Toluylen-diisocyanat.

[0046] Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4'-, 4,4'-Diphenyl-methan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

[0047] Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

[0048] Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen können gegebenenfalls allgemein bekannte gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Amino-  
gruppen eingesetzt werden, zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 g/mol bis 10 000 g/mol. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

[0049] Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 g/mol bis 3000 g/mol, vorzugsweise 1200 g/mol bis 3000 g/mol und insbesondere 1800 g/mol bis 2500 g/mol.

[0050] Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 g/mol bis 8000 g/mol.

[0051] Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

[0052] Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

[0053] Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole sol-

che eingesetzt, die zum Abschluss der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

[0054] Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z. B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 g/mol bis < 500 g/mol, vorzugsweise von 60 g/mol bis 300 g/mol verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

[0055] Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

[0056] Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylen-triamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bisdimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiperazin-diisopropylether, Dimethylpiperazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethyldiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevor-



zugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

[0057] Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

[0058] Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flamm- schutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakterienstatische wirkende Substanzen genannt.

[0059] Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyurethanschaumstoffe sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 g/mol bis 10 000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

[0060] Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, dass die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

[0061] Die Polyurethanschaumstoffe können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

[0062] Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyurethanschaumstoffe nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen.

[0063] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

#### Beispiele

[0064] Um Bedingungen zu simulieren, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt sind, und, um Schaumstoffe mit messbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurden die hergestellten Schaumstoffe einer Feuchtwärmelagerung unterzogen. Hierzu wurden jeweils Probenwürfel der Kantenlänge 3 cm bei 90% relativer Luftfeuchtigkeit und  $90^{\circ}\text{C}$  für 72 Stunden in einem Klimaschrank gelagert. Die anschließende Extraktion der gebildeten aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Me-

thode durchgeführt. Hierzu wird der Schaum in 10 ml Essigsäure ( $w = 1$  Gew.-%) 10mal ausgedrückt. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Messkolben überführt. Der Vorgang wird zweimal wiederholt und der Messkolben anschließend bis zur Messmarke mit Essigsäure ( $w = 1$  Gew.-%) aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die Nachweisgrenze der kapillarelektrophoretischen Bestimmung beträgt 1 ppm. Die in den Beispielen angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

#### Beispiel 1

Herstellung von Polyolen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen (KOH-Katalyse)

[0065] 50 g Trimethylolpropan (TMP), 1,1 g KOH (fest) und 210 mg 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) wurden in 250 ml DMF gelöst und unter Stickstoff auf  $110^{\circ}\text{C}$  erhitzt. 160 g Glycidylmethacrylat wurden langsam zugegeben, so dass die Temperatur nicht über  $120^{\circ}\text{C}$  stieg. Nach weiteren 120 min bei  $110^{\circ}\text{C}$  wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs entfernt und das Produkt mit 5% Ambosol neutralisiert (50 min Rühren bei  $50^{\circ}\text{C}$  und anschließendes Abfiltrieren). Die Ausbeute betrug 192 g. Hydroxylzahl: 308 mg KOH/g Wassergehalt: 0,06%.

#### Beispiel 2

Herstellung von Polyolen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen (KOH-Katalyse)

[0066] Analog zu Beispiel 1 wurden ferner die Polyole A und B hergestellt, wobei statt TMP 200 g eines Polyols mit der OH-Zahl 250, das durch Addition von Ethylenoxid an TMP erhalten wurde, als Starterverbindung verwendet wurde und die eingesetzte Menge an Glycidylmethacrylat so bemessen wurde, dass für Polyol A im Mittel 2 Methacrylatgruppen auf ein Startermolekül kamen und für Polyol B im Mittel 1 Methacrylatgruppe auf ein Startermolekül. Als Radikalfänger wurden 3000 ppm Methylhydrochinon zugegeben.

Polyol A:

Säurezahl: 0,167 mg KOH/g

Hydroxylzahl: 156 mg KOH/g

Wassergehalt: 0,023%

Viskosität: 1550 mPa · s bei  $25^{\circ}\text{C}$

Polyol B:

Säurezahl: 0,043 mg KOH/g

Hydroxylzahl: 189 mg KOH/g

Wassergehalt: 0,038%

Viskosität: 900 mPa · s bei  $25^{\circ}\text{C}$ .

#### Beispiel 3

Herstellung eines Polyols mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen (DMC-Katalyse)

[0067] 316 g eines Polyols, das durch Propoxylierung eines Glycerin/Ethylenglykol-Startergemischs erhalten wurde, wurde mit 3,30 g einer DMC-Katalysator-Suspension versetzt, so dass das Gesamtgemisch 150 ppm DMC-Katalysator enthält. Zur Vermeidung von unerwünschter

Polymerisation der Acrylatgruppen wurden 1000 ppm Irganox® 1135 zugegeben. Restwasser wurde bei 100°C und unter vermindertem Druck abgezogen. Dann wurde ein Gemisch aus 616 g Propylenoxid und 68 g Glycidylmethacrylat zugegeben, wobei die Temperatur bei ca. 100°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurden flüchtige Bestandteile des Produktgemischs unter vermindertem Druck abdestilliert.

Säurezahl: 0,012 mg KOH/g  
Hydroxylzahl: 57,1 mg KOH/g  
Viskosität: 943 mPa · s bei 25°C.

#### Beispiel 4

#### Herstellung des Polyesteretherols mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppen

##### a) Synthese des Polyesters (Startsubstanz)

[0068] In eine 4-Liter-Laborrührapparatur mit Temperaturanzeige, Stickstoffeinperlung, Füllkörperkolonne und Kondensator wurden 1150 g Maleinsäureanhydrid, 1685 g Monoethylenglykol und 5 g Hydrochinon eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde auf 180°C erhitzt und nach der Entfernung von 178 g Kondensat wurde die Temperatur des Reaktionsproduktes auf 220°C erhöht, um die Reaktion fortzuführen und weiteres Kondensat zu entfernen. Nach Erreichen einer Säurezahl kleiner 1 mg KOH/g wurde die Reaktion beendet. Der synthetisierte klare, leicht gelb gefärbte Polyester wies folgende Kennwerte auf:

Säurezahl: 0,69 mg KOH/g  
Hydroxylzahl: 500 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,038%  
Viskosität: 72 mPa · s bei 75°C  
Dichte: 1,239 g/cm<sup>3</sup> bei 75°C.

##### b) Synthese des Polyesteretherols (Propoxylierung)

[0069] In einem 1,5-Liter-Laborautoklaven wurden 160 g des Polyesters (Stufe 1) mit 10,7 g BF<sub>3</sub>-Ätherat innig vermischt. Dazu wurden über eine Zeit von 130 Minuten 1270 g Propylenoxid bis zu einer Temperatur von 61°C und einem Druck von 1,8 bar dosiert. Nach einer Nachreaktion bei 80°C wurde das unreaktierte Propylenoxid abgestrippt. Es entstanden 721 g Reaktionsprodukt mit einer Hydroxylzahl von 123 mg KOH/g. Zu diesen 721 g Reaktionsprodukt wurden erneut 11,8 g BF<sub>3</sub>-Ätherat hinzugefügt und über eine Zeit von 180 Minuten 860 g Propylenoxid bis zu einer Temperatur von 70°C und einem Druck von 2,5 bar dosiert. Nach einer Nachreaktion bei 80°C entstanden 1210 g Polyesterether der Hydroxylzahl 83,8 mg KOH/g. Zu diesem Polyol wurden nochmals 13,5 g BF<sub>3</sub>-Ätherat hinzugefügt und weitere 600 g Propylenoxid bis zu einer Temperatur von 63°C und einem Druck von 2,8 bar dosiert. Nach einer erneuten Nachreaktion bei 80°C schloss sich eine Destillationsstufe zur Entfernung von nicht reagiertem Propylenoxid und niedrigsiedenden Verunreinigungen bei einer Maximaltemperatur von 100°C und einem Maximaldruck von 4 mbar an. Die so entstandenen 1387 g Polyesteretherol besaßen die folgenden Kennwerte:

Hydroxylzahl: 70,8 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,46 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,021%  
pH: 4,67  
Viskosität: 2580 mPa · s bei 25°C.

##### c) Synthese des Polyesteretherols (Propoxylierung mit DMC-Katalysator)

[0070] In einem 1,5-Liter-Laborautoklaven wurden 194 g des Polyesters (Stufe a)) mit 4,2 g einer DMC-Katalysator-Suspension versetzt, so dass das Gesamtgemisch 200 ppm DMC-Katalysator bezogen auf die Masse des Endproduktes enthielt. Der Wassergehalt im Startgemisch betrug 0,014%. Zu dieser Mischung wurden bei einer Temperatur von 120°C über eine Zeit von 130 Minuten 1193 g Propylenoxid dosiert. Nach einer Nachreaktion von 15 min wurden flüchtige Nebenprodukte abgestrippt. Es entstanden 1386 g Reaktionsprodukt mit einer Hydroxylzahl von 69,8 mg KOH/g. Das so entstandene Polyesteretherol besaß die folgenden Kennwerte:  
Hydroxylzahl: 69,8 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,036 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,021%  
pH: 6,52  
Viskosität: 2390 mPa · s bei 25°C.

#### Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums durch Vermischen von 750 g Polyolkomponente mit 360 g Isocyanatkomponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 cm × 40 cm × 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen

##### Polyolkomponente

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht 6000 g/mol, OH-Zahl 28 (Elastogran GmbH)  
3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000 g/mol, OH-Zahl 42 (Elastogran GmbH)  
3,31 Gew.-Teile Wasser  
0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol  
0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol  
0,5 Gew.-Teile Tegostab® B 8631 (Goldschmidt).

##### Isocyanatkomponente

[0071] Mischung aus 42 Gew.-Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Gew.-Teile Lupranat® ME und 47 Gew.-Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH).  
[0072] Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 397 ppm 4,4'-MDA und 687 ppm 2,4'-MDA.

#### Beispiel 6

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 2 Teile eines gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyols mit einer OH-Zahl von 308 im Austausch gegen Lupranol® 2090 zugegeben wurden

[0073] Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 175 ppm 4,4'-MDA und 349 ppm 2,4'-MDA.

[0074] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen, durch KOH-Katalyse hergestellten methacrylatmodifizierten Polyols deutlich reduziert werden.

## Beispiel 7

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 2 Teile des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyols A mit einer OH-Zahl von 156 im Austausch gegen Lupranol® 2090 zugegeben wurden

[0075] Der resultierende Schaumstoff enthält ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 162 ppm 4,4'-MDA und 330 ppm 2,4'-MDA.

[0076] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen, durch KOH-Katalyse hergestellten methacrylatmodifizierten Polyols deutlich reduziert werden.

## Beispiel 8

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 5 Teile des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyols A mit einer OH-Zahl von 156 im Austausch gegen Lupranol® 2090 zugegeben wurden

[0077] Der resultierende Schaumstoff enthält ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 133 ppm 4,4'-MDA und 275 ppm 2,4'-MDA.

[0078] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen, durch KOH-Katalyse hergestellten methacrylatmodifizierten Polyols deutlich reduziert werden.

## Beispiel 9

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 2 Teile des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyols B mit einer OH-Zahl von 189 im Austausch gegen Lupranol® 2090 zugegeben wurden

[0079] Der resultierende Schaumstoff enthält ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 189 ppm 4,4'-MDA und 399 ppm 2,4'-MDA.

[0080] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen, durch KOH-Katalyse hergestellten methacrylatmodifizierten Polyols deutlich reduziert werden.

## Beispiel 10

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 5 Teile des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyols B mit einer OH-Zahl von 189 im Austausch gegen Lupranol® 2090 zugegeben wurden

[0081] Der resultierende Schaumstoff enthält ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 134 ppm 4,4'-MDA und 279 ppm 2,4'-MDA.

[0082] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen, durch KOH-Katalyse hergestellten methacrylatmodifizierten Polyols deutlich reduziert werden.

## Beispiel 11

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 10 Teile des Polyols aus Beispiel 3 im Austausch gegen Lupranol 2090 zugegeben wurden

[0083] Der resultierende Schaumstoff enthält ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung nur 326 ppm 4,4'-MDA und 599 ppm 2,4'-MDA.

[0084] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen, durch DMC-Katalyse hergestellten methacrylatmodifizierten Polyols reduziert werden.

## Beispiel 12

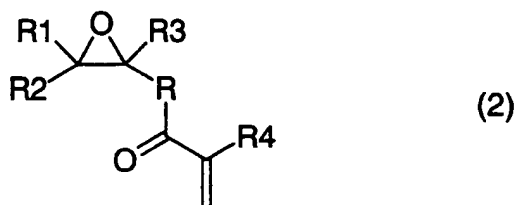
Herstellung eines Polyurethan-Weichschaums in Analogie zu Beispiel 5 (Index 90) mit dem Unterschied, dass der Polyolkomponente 5 Teile eines gemäß Beispiel 4 hergestellten Polyesteretherols im Austausch gegen Lupranol® 2090 zugegeben wurden

[0085] Der resultierende Schaumstoff enthält ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 146 ppm 4,4'-MDA und 312 ppm 2,4'-MDA.

[0086] Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Zusatz des erfindungsgemäßen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylgruppen enthaltenden Polyols deutlich reduziert werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mindestens ein Polyetherol einsetzt, das mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen Polyetherole herstellt durch Alkoxylierung von Startsubstanzen, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen Polyetherole herstellt durch Alkoxylierung von Startsubstanzen mit Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkylenoxide, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, Verbindungen der folgenden Formel 2 einsetzt:



mit den folgenden Bedeutungen für R1, R2, R3, R4 und R:

R1: H,  $C_nH_{2n+1}$ ,

R2: H,  $C_nH_{2n+1}$ ,

R3: H,  $C_nH_{2n+1}$ ,

R4: H,  $C_nH_{2n+1}$ ,

R:  $C_mH_{2m}$  oder  $C_mH_{2m}O$ ,

wobei R1, R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und n sowie m die folgenden Bedeutungen haben

n: 1, 2, 3, 4, 5,

m: 1, 2, 3 oder 4.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkylenoxid mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyleinheit 2,3-Epoxypropylmethacrylat (Glycidylmethacrylat) oder 2,3-Epoxypropylacrylat (Glycidylacrylat) zur Herstellung der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkoxylierung von Startsubstanzen in Gegenwart von Multimetallcyanid-Katalysatoren durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherole eine Funktionalität gegenüber Isocyanaten zwischen 1,5 bis 8 aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Startsubstanz 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Saccharose, Sorbit, Ethylendiamin, Propylenglykol, Ricinusöl, Toluylendiamin, Glycerin, Ethylenglykol, Diethylenglykol und/oder Alkoxylate dieser Verbindungen einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Startsubstanz Polyesterdiole mit einem Molekulargewicht kleiner 3000 g/mol einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Startsubstanz Polyesterole und/oder Polyetherole auf der Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und/oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoholen einsetzt.

11. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Startsubstanz alkoxyliert mit Alkylenoxiden, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Startersubstanz, die mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweist, mit Alkylenoxiden, die gegebenenfalls mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyleinheit aufweisen, umsetzt.

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**